المبادئ الأربعة في الترموديناميك:

1) المبدأ الصفري (القانون الصفري)

إذا كان لدينا جسمان A، B في عدد ترتيب

إذا كان لدينا جسمان في حالة توازن حراري فإن الجسمان A، B لهما نفس درجة الحرارة.

* المبدأ الأول (انحفاظ الطاقة) إن طاقة جملة معزولة طاقة ثابتة
* لا يمكن أن تبعث الطاقة من العدم أو أن تفنى بدون أثر
* بما أن الشكلان الأساسيان للتبادل الطاقي (كمية الحرارة والعمل) بين الجملة والوسط الخارجي فإن الشكل التفاضلي لتغير الطاقة الداخلية

$$du = dq + dw$$

الشكل التكاملي $\Delta u = q + w$

إذا قدمت الجملة عمل ← تنقص الطاقة الداخلية.

* عند حجم ثابت $V = const$ ← $w = 0$ ← $\Delta u = q_v$
* نلاحظ هذه العلاقة أن كمية الحرارة عند حجم ثابت يساوي تغير الطاقة الداخلية لذلك تعتبر q كمية الحرارة تابع الحالة.
* عند ضغط ثابت $P = const$

$$w = -P\,(V_2 - V_1) \Rightarrow u_2 - u_1 = q_p - P\,(V_2 - V_1)$$

$$q_p = (u_2 + PV_2) - (u_1 + PV_1)$$

نعرف تابع الانتالبية بالعلاقة التالية H:

$$H = u + PV \Rightarrow q_p = H_2 - H_1 \Rightarrow q_p = \Delta H$$

نلاحظ أن كمية الحرارة تصبح تابع حالة وذلك إذا تمت العملية عند ضغط ثابت لأنها تساوي عندئذ مع ΔH ← تغير الانتالبية تابع حالة.

Scanned by CamScanner

* السعة الحرارية C: كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كمية من المادة درجة مئوية واحدة فإذا كانت هذه الكمية 1g تسمى نوعية أما إذا كانت هذه الكمية mol تسمى مولية وإذا تمت العملية عند حجم ثابت تسمى السعة الحرارية المولية عند حجم ثابت $C_{m,v}$ وإذا تمت العملية عند ضغط ثابت تسمى السعة الحرارية المولية عند ضغط ثابت $C_{m,p}$ بشكل عام تعطى السعة الحرارية بالشكل:

$$C = \frac{dq}{dt}$$

السعة المولية عند حجم ثابت $C_{m,v} = \frac{dq_v}{dt} = \frac{du}{dt}$

$$\Delta u = q_v = n \int C_{m,v}\, dt$$

$$\Delta u = q_v = n C_{m,v} (T_2 - T_1)$$ نفرض $C_{m,v}$ ثابتة.

السعة المولية عند ضغط ثابت $C_{m,p} = \frac{dq_p}{dt} = \frac{dH}{dT}$

$$\Delta H = q_p = n C_p (T_2 - T_1)$$ $C_{m,p} = const$

العلاقة بين C_p, C_v

$$C_p - C_v = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p - \left(\frac{du}{dT}\right)_v$$

$$H = U + PV \Rightarrow \left(\frac{dH}{dT}\right)_p = \left(\frac{du}{dT}\right)_p + P\left(\frac{dV}{dT}\right)_p$$

Scanned by CamScanner

① حالة الأجسام الصلبة والسائلة:

$$C_p - C_v = P\left(\frac{dv}{dT}\right)_P$$

في هذه الحالة نلاحظ أن تغيرات الحجم عندما تتغير درجة الحرارة ضئيلة جداً لدرجة يمكن إهمالها $C_p \simeq C_v$.

② الغازات: يكون في هذه الحالة تغير الحجم كبير بتغير درجة الحرارة.

$$V = \frac{RT}{P} \Rightarrow \left(\frac{dv}{dT}\right)_P = \frac{R}{P}$$

$$C_p - C_v = P\frac{R}{P} \Rightarrow C_p - C_v = R$$

التحول الكظوم (الاديباتي): $q = 0$

انطلاقاً من الشكل التفاضلي بالمبدأ الأول بالترموديناميك:

$$du = dq + dw \Rightarrow du = dw$$

$$n C_v \cdot dT = -P \cdot dv$$

$$n C_v \, dT = -n R T \frac{dv}{V}$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v}\int_{V_1}^{V_2} \frac{dv}{V} \Rightarrow \ln\frac{T_2}{T_1} = -\frac{R}{C_v}\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{C_v}}$$

تضغط جملة غازية من 10atm حتى 2atm بشكل مفاجئ وسريع (تحول كظوم) فماذا كانت درجة الحرارة الابتدائية 25° كم تصبح درجة الحرارة في نهاية الانضغاط؟

* يجب أن نتوقع في نهاية العملية السابقة سترداد درجة الحرارة ونعلل ذلك بأنه أثناء عملية الانضغاط تتلقى الجملة عملاً ميكانيكاً مما يزيد الطاقة الداخلية وبالتالي تزداد درجة الحرارة حيث يكون تبادل الحرارة خلال العملية السابقة معدوم لأن تمت العملية بشكل سريع ومفاجئ.

AL AWAEL

Scanned by CamScanner

نعتبر أن $\Delta U = 0$ في الحالتين الآتيتين:

* الحالة الأولى: تحول مغلق.
* الحالة الثانية: عندما تكون درجة الحرارة ثابتة بشرط أن لا تكون العملية تفاعل كيميائي و التفاعلات الطورية.

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} \Rightarrow P \cdot V^{\gamma} = const$$

علماً أن $\gamma = 20$

Scanned by CamScanner